

超臨界流体中の溶液構造の解明と溶解度推算法に関する研究

著者	和田 直純
号	1828
発行年	1995
URL	http://hdl.handle.net/10097/7101

氏 名	和田 直 純
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学 位 授 与 年 月 日	平 成 8 年 3 月 26 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項
研 究 科 , 専 攻 の 名 称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料化学専攻
学 位 論 文 題 目	超臨界流体中の溶液構造の解明と溶解度推算法に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 新井 邦夫
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 新井 邦夫 東北大学教授 田中 實 東北大学教授 今野 幹男

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

超臨界流体は、温度・圧力を操作変数とすることにより単一溶媒においても、溶媒特性を連続的かつ大幅に制御することが可能な流体であり、従来の液体溶媒の概念を打破する新しい溶媒としてその工学的利用が期待されている。この超臨界流体中に溶質を溶解した場合には、溶質周囲の溶媒密度がバルクの溶媒密度に比して大きくなった溶液構造（溶媒和構造）を形成すること、また溶媒和構造が超臨界流体の特徴的な溶媒特性発現の重要な要因であることが指摘されている。しかし、これまでの研究では、溶媒和構造の系統的な検討は行われておらず、溶媒特性と溶媒和構造の関連性についての定量的な議論も皆無に等しい。

このような背景に基づき、本研究では、超臨界流体中の溶質の赤外吸収（IR）スペクトル測定より、溶媒和構造の溶媒密度依存性を解明し、得られた知見を導入した新しい溶解度推算モデルの開発により、溶媒特性（溶解度）と溶媒和構造の関連を明らかにすることを目的とした。

第 2 章 既往の研究

本章では、本研究に関連の深い超臨界流体中における溶質周囲の溶媒和構造に関する実験的研究と溶媒和構造を考慮した溶解度推算法に関する研究について調査し、本研究の立場を明確にした。

溶媒和構造に関する既往の研究に用いられた分光学的手法は、紫外－可視分光法、蛍光分光法であり、測定より得られた最大吸収波数の溶媒密度依存性（波数シフト）を用いた検討が行われてきた。その結果、超臨界溶液においては、溶質周囲の溶媒の局所密度がバルクの溶媒密度に比して大きくなった溶媒和構造が形成され、溶質周囲の局所過剰溶媒密度がバルクの溶媒密度に依存して変化することが明確となった。しかし、これらの分光法では、測定できる溶質分子が色素分子などの特定分子に限定されるため、溶媒和構造に関する系統的研究は困難であると考えた。

一方、超臨界流体中への溶質の溶解度の推算モデルには、バルクの溶媒密度により変化する超臨界流体に特徴的な溶媒和構造を考慮することが必要である。現在までに提案された溶媒和構造を考慮した溶解度推算モデルには、溶媒和構造を溶質周囲の局所組成の変化として表現した Density-Dependent-Local-Composition モデル（DDLC モデル）及び溶媒和構造をクラスター分子形成として表現したモデルがある。両モデルを用いた検討においては、溶解度と溶媒和構造の溶媒密度依存性の関連性についての定量的な議論はなされておらず、新たな推算モデルの開発が必要であることを

指摘した。

第3章 超臨界流体中の溶液構造の解明

本章では、赤外分光法 (Infrared Spectroscopy) を用いて超臨界 CO_2 -ベンゼン誘導体 (一置換体) 系の IR スペクトル測定を行い、得られた IR スペクトルの解析により超臨界流体中における溶液構造 (溶媒和構造) の密度依存性について検討を行った。次に、超臨界流体中における溶媒和構造を表す指標として溶質周囲の局所溶媒密度とバルクの溶媒密度との差 (局所過剰溶媒密度) を取り上げ、各振動基周囲の局所過剰溶媒密度の密度依存性の統一的記述を試みた。なお、測定に用いた赤外分光法 (IR) は、振動分光法のため置換基識別能に優れており、ほとんどの物質が赤外活性であるため、溶媒和構造の系統的かつ詳細な検討に最適な分光法であると考えられる。また、超臨界流体中の溶媒和構造は、溶質-溶媒間の分子間相互作用に依存すると考えられることから、溶質をベンゼン一置換体とし、置換基による溶媒和構造への影響について検討した。

IR スペクトルの定量的解析には、吸光度に Beer-Lambert 則を適用して得られるモル吸光係数を用いるため、高精度で吸光度が得られる測定装置の開発と測定方法の確立を行った。なお、測定では、溶質同士の相互作用が無視できるような希薄な溶質濃度を対象とした。本手法の妥当性の確認ならびに希薄濃度領域の確定は、Beer-Lambert 則の適用性の検討より行った。

IR スペクトルより算出されたモル吸光係数は、溶媒密度とともに増大したが、ベンゼン骨格の C-C 環伸縮振動に対する置換基振動のモル吸光係数の相対値は、単調に減少した。この挙動は、溶質周囲にバルク密度に比して溶媒密度が大きくなった局所的な溶媒和構造が存在し、その溶媒密度が、ベンゼン骨格周囲と置換基周囲で異なることを示唆している。

次に、このような溶質周囲の局所溶媒密度を、モル吸光係数の溶媒密度依存性より算出する方法を提案した。図は、モル吸光係数の密度依存性の模式図である。ここでは、超臨界 CO_2 中での IR スペクトル測定より得られるモル吸光係数 ($E_p(\rho)$) と局所的構造がなく平均場近似の成立する溶液を想定した場合のモル吸光係数 ($E_p^0(\rho)$) の差異が、溶質周囲に形成された溶媒和構造に起因するものと考えた。すなわち、バルクの溶媒密度 ρ^B のときのモル吸光係数を $E_p(\rho^B)$ とすると、 $E_p(\rho^B)$ と等しいモル吸光係数値を与える平均場近似の ($E_p^0(\rho)$) から求めた密度を局所密度 ρ^L とし、 $\rho^B = \rho^L - \rho^E$ より局所過剰溶媒密度 (ρ^E) を算出した。この際、 $\rho^B \rightarrow 0$ の時は、 $\rho^L \rightarrow 0$ となり、また ρ^B が大きくなると、 ρ^L は ρ^B に漸近する。本研究では、超臨界 CO_2 のフェルミ共鳴のスペクトルの解析により、平均場近似が成立する溶液中におけるモル吸光係数が、誘電体関数 (密度の関数) に対して線形関係であると仮定できることを見出した。この関数を用いたそれぞれの系についての局所過剰溶媒密度の算出結果から、各振動基周囲の局所過剰溶媒密度の密度依存性が、芳香環、置換基によらず同一の関数形で表現可能であることを示した。

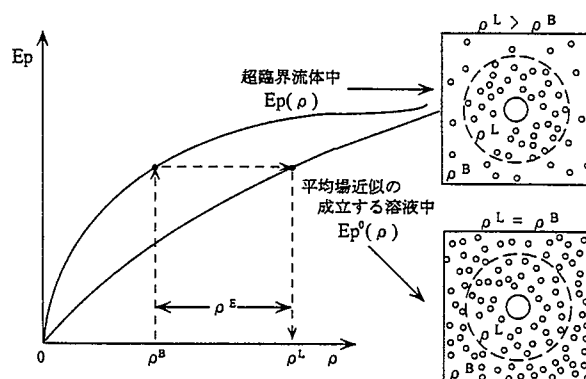


図. モル吸光係数の溶媒密度依存性の模式図

第4章 超臨界混合系の溶解度推算

本章では、超臨界溶液中における溶質周囲の溶媒和構造と溶解度との関係に着目し、超臨界 CO_2 -ベンゼン誘導体 (一置換体) の IR スペクトル測定より得られた局所過剰溶媒密度に関する知見を、直接的に導入可能な溶解度推算モデルの構築を試みた。

溶質周囲の溶媒和構造を溶質分子と溶媒分子との会合により生成した仮想クラスター分子と考え、これらの分子は会合平衡にあるものとした。溶媒密度を変化させた場合、会合平衡により仮想クラスター分子とフリーな溶質分子の量的関係が規定されるため、全溶質分子に対する溶媒和数の平均値が変化することになる。そこで、この平均溶媒和数を、第3章の IR スペクトル測定より得られた局所過剰溶媒密度の関数を用いて記述することを試みた。すなわち、芳香族

化合物を各原子団にグループ分割して、各々のグループの溶媒和分子数は、前章で得られた関数形及び van der Waals 体積に比例するとし、この比例定数を基準物質を定めて評価した。本モデルを用いた超臨界 CO₂ - 溶質系の溶解度の推算結果は、測定範囲においては測定値を良好に表現しており、特に従来モデルでは推算精度が低いとされてきた臨界圧力近傍の溶解度の挙動をより良好に再現することができた。これは、臨界圧力付近における溶解度の急激な増加が、超臨界溶液中における特有な溶媒和構造の形成に起因することを意味しており、溶媒和構造と溶媒特性（溶解度）との定量的な関連を明確に指摘することができた。

第 5 章 総 括

本研究を通して得られた結果を総括し、今後の研究課題について述べた。

審 査 結 果 の 要 旨

超臨界流体中の溶質周囲には、溶媒分子がバルク密度に比して大きな密度で配位した溶媒構造が形成され、これが臨界点近傍における超臨界流体の溶媒特性に大きく寄与していることが指摘された。このような溶媒和構造は、基本的には分子間相互作用に起因するため溶質-溶媒分子種により変化するが、これまでの研究では分子間相互作用に立脚した系統的な検討は行われておらず、また溶媒和構造と相平衡などのマクロ物性との定量的な関連性も十分にはなされていない。

本論文は、赤外吸収スペクトルによる実験的検討から、超臨界流体中の溶媒和構造とバルク密度との関係を明確にするとともに、その知見を状態方程式に導入し、従来困難とされていた溶媒の臨界圧力近傍の溶解度推算法を改良したもので、全編5章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的及び本論文の概要について述べている。

第2章では、超臨界流体中における溶媒和構造とそれを考慮した溶解度推算法に関する既往の研究について述べ、本研究の位置付けと方針を明確にしている。

第3章では、超臨界溶液の赤外吸収スペクトルの正確な測定が可能な *in-situ* 測定装置ならびに測定方法を確立している。その装置を用いて、超臨界 CO₂-ベンゼン誘導体（一置換体）系の IR スペクトルを測定し、得られた吸光度の解析から溶質周囲に形成された溶媒和構造がベンゼン骨格と置換基では異なる溶媒密度で形成されていることを明らかにしている。さらに、超臨界流体中における溶質周囲の溶媒の局所密度とバルク密度との差（局所過剰溶媒密度）の定量的な算出法を提案し、局所過剰溶媒密度のバルク密度依存性が溶質種さらには置換基によらず同一の関数形で記述できることを提案している。

第4章では、溶媒和を溶質分子への溶媒分子の会合平衡として捉え、第3章で得られた局所過剰溶媒密度の関数形を用いて、溶質分子周囲の平均溶媒和分子数を定量的に与える溶解度推算モデルを提案している。その結果、臨界圧力付近における推算精度の向上を確認している。これは、臨界圧力付近の溶解度増加が、超臨界流体特有の溶媒和構造に起因することを示唆するもので、溶解度と溶媒和構造の定量的な関連を初めて示したものである。

第5章は総括であり、併せて今後の課題について述べている。

以上要するに本論文は、超臨界流体中における溶質の赤外吸収スペクトル測定から、溶質周囲の局所過剰溶媒密度を算出する手法を提案するとともに、このような溶媒和構造を考慮できる溶解度推算モデルを導出して、両者の定量的関連を明確にしたもので、超臨界流体工学及び化学工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。